

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Junichiro SUZUKI, et al.**

Group Art Unit: **Not Yet Assigned**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Examiner: **Not Yet Assigned**

Filed: **January 15, 2004**

For: **AUTOMOTIVE FUEL HOSE**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: January 15, 2004

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications are hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2003-008730, filed January 16, 2003**

**Japanese Appln. No. 2003-370765, filed October 30, 2003**

In support of this claim, the requisite certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, KRATZ, QUINTOS,  
HANSON & BROOKS, LLP

  
Donald W. Hanson

Attorney for Applicants

Reg. No. 27,133

DWH/jaz  
Atty. Docket No. 031331  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月16日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-008730  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-008730]

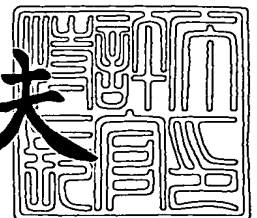
出願人 東海ゴム工業株式会社  
Applicant(s):



2003年11月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3094649

【書類名】 特許願

【整理番号】 TK14-123

【提出日】 平成15年 1月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F16L 11/00

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

    【氏名】 鈴木 淳一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

    【氏名】 片山 和孝

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

    【氏名】 伊藤 弘昭

【特許出願人】

    【識別番号】 000219602

    【氏名又は名称】 東海ゴム工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079382

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西藤 征彦

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 026767

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9713251

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 自動車用燃料系ホース

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料を流通させる環状の内層と、その外周の燃料低透過層と、上記内層と燃料低透過層とを接着させる接着層とを備え、上記内層が、官能基を有するフッ素系樹脂を用いて構成され、上記接着層が、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂とのブレンド材料を用いて構成され、上記燃料低透過層が、ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂を用いて構成されていることを特徴とする自動車用燃料系ホース。

【請求項 2】 上記接着層が、ポリアミド系樹脂およびポリエステル系樹脂に加えて、相溶化剤を配合したブレンド材料を用いて構成されている請求項 1 記載の自動車用燃料系ホース。

【請求項 3】 上記燃料低透過層を構成するナフタレン環を有するポリエステル系樹脂が、ポリブチレンナフタレートまたはポリエチレンナフタレートである請求項 1 または 2 記載の自動車用燃料系ホース。

【請求項 4】 上記官能基を有するフッ素系樹脂の官能基が、エポキシ基、水酸基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸基、アクリレート基、およびアミノ基からなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の自動車用燃料系ホース。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車用燃料系ホースに関するものであり、詳しくはガソリン、アルコール混合ガソリン、ディーゼル燃料のような自動車燃料の輸送等に用いられる自動車用燃料系ホースに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

世界的な環境意識の高まりから、自動車用燃料系ホース等からの炭化水素蒸散量の規制が強化されてきており、なかでも米国ではかなり厳しい蒸散規制が法制

化されている。このような状況の中で、炭化水素蒸散量の規制に対応するため、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド（PPS）樹脂等からなる燃料低透過層を備えた多層ホースが提案されている。しかしながら、上記フッ素系樹脂を用いた多層ホースは、比較的透過性能が得られるものの、厳しい低透過性要求を満足させるにはフッ素系樹脂層の厚みを厚くせざるを得ず、そのため高価なものになってしまう。一方、上記ポリエステル系樹脂や PPS 樹脂は、上記フッ素系樹脂に比べて低透過性能が高いため、比較的薄くても低透過性能が得られ、価格的には有利であるが、接着性が乏しいために積層化が困難である。

#### 【0003】

そこで、上記問題を解決するため、下記の構成のホース①～⑤が提案されている。

#### 【0004】

##### 〔ホース①〕

ホースとして、内層から順にフッ素系樹脂層／第1の接着樹脂層／ポリブチレンナフタレート層／第2の接着樹脂層／熱可塑性樹脂層の5層構造のホースが提案されている（特許文献1参照）。そして、上記フッ素系樹脂層と、ポリブチレンナフタレート層とを接着する第1の接着樹脂層は、フッ素系材料と結晶性ポリエステルまたはポリエステル系エラストマーとの混合物に、相溶化剤を配合した混合物により形成されている。

#### 【0005】

##### 〔ホース②〕

ホースとして、グラフト変性した E T F E で構成された内層の外周面に、ポリブチレンテレフタレートで構成された外層が形成されたホースが提案されている（特許文献2参照）。

#### 【0006】

##### 〔ホース③〕

ホースとして、末端をポリカーボネートにより変性したテトラフルオロエチレン共重合体からなる構成層と、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ

樹脂等の他のポリマーからなる構成層を積層したホースが提案されている（特許文献3参照）。

#### 【0007】

〔ホース④〕

ホースとして、（a）カルボキシル基またはカルボン酸塩を有する含フッ素エチレン性単量体と、（b）上記（a）と共重合可能な官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体との共重合体からなる層と、熱可塑樹脂からなる層との積層ホースが提案されている（特許文献4参照）。

#### 【0008】

〔ホース⑤〕

ホースとして、カーボネート基またはカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性重合体と、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の他のポリマーからなる構成層を積層したホースが提案されている（特許文献5参照）。

#### 【0009】

【特許文献1】

特許第3126275号公報

【特許文献2】

特開平7-173446号公報

【特許文献3】

WO98/58973号公報

【特許文献4】

WO98/55557号公報

【特許文献5】

WO98/45044号公報

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記ホース①は、最内層であるフッ素系樹脂層と、中間層であるポリブチレンナフタレート層との接着性が著しく劣るという難点がある。しか

も、上記ホース①は、ホースの中間に位置するポリブチレナフタレート層により、内部燃料の透過を抑える構成であるため、ポリブチレナフタレート層と、それより内側の層との接着力が不足すると、内側の層が剥離してホースの内部空間を狭めるように垂れるため、ホースの内部空間が閉塞し、流量低下を招く危険がある。また、上記フッ素系樹脂層とポリブチレナフタレート層とを接着する第1の接着樹脂層は、フッ素系材料との混合物で形成されているため、耐衝撃性に劣るとともに、コストが高くなるという難点がある。上記ホース②は、外層がポリブチレンテレフタレートで構成されているため、燃料低透過性に劣るとともに、燃料中に含まれるアルコールや水によって加水分解されやすいため、耐加水分解性に劣るという難点がある。また、上記ホース③～⑤は、燃料低透過性、耐衝撃性、層間接着性が不十分である。

#### 【0011】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、燃料低透過性、耐衝撃性、耐加水分解性、層間接着性に優れた自動車用燃料系ホースの提供をその目的とする。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明の自動車用燃料系ホースは、燃料を流通させる環状の内層と、その外周の燃料低透過層と、上記内層と燃料低透過層とを接着させる接着層とを備え、上記内層が、官能基を有するフッ素系樹脂を用いて構成され、上記接着層が、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂とのブレンド材料を用いて構成され、上記燃料低透過層が、ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂を用いて構成されているという構成をとる。

#### 【0013】

本発明者らは、燃料低透過性、耐衝撃性、耐加水分解性、層間接着性に優れた自動車用燃料系ホースを得るべく、鋭意研究を重ねた。その結果、官能基を有するフッ素系樹脂で内層を形成するとともに、その外周にナフタレン環を有するポリエステル系樹脂で燃料低透過層を形成し、かつ、両層の間に、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂とのブレンド材料で接着層を形成すると、所期の目的が



達成できることを見だし、本発明に到達した。すなわち、内層を構成するフッ素系樹脂の官能基により、接着層を構成するポリアミド系樹脂との接着力が向上し、内層と接着層との層間接着性が向上する。また、接着層および燃料低透過層は、いずれもポリエステル系材料で構成されているため、両者の層間接着力も高い。その結果、内層と燃料低透過層との層間接着性が高くなり、耐衝撃性が向上する。また、内層がフッ素系樹脂で構成されているため、耐サワーガソリン性にも優れるうえ、燃料低透過層がナフタレン環を有するポリエステル系樹脂で構成されているため、燃料低透過性、耐加水分解性にも優れている。

#### 【 0 0 1 4 】

##### 【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

#### 【 0 0 1 5 】

本発明の自動車用燃料系ホースは、例えば、図 1 に示すように、燃料を流通させる環状の内層 1 の外周面に接着層 2 が形成され、さらにその外周面に燃料低透過層 3 が形成されて構成されている。

#### 【 0 0 1 6 】

上記内層 1 用材料としては、官能基を有するフッ素系樹脂が用いられる。上記フッ素系樹脂としては、特に限定するものではなく、例えば、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（T H V）、ビニリデンフルオライド樹脂（P V D F）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルコキシビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンービニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルコキシビニルエーテル共重合体等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。これらのなかでも、

加工性に優れる点で、E T F E、T H V、P V D F が好適に用いられる。

【0017】

また、上記官能基としては、特に限定はないが、エポキシ基、水酸基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸基、アクリレート基、アミノ基が好ましい。

【0018】

上記官能基を有するフッ素系樹脂は、例えば、フッ素系樹脂に、官能基を有するグラフト性化合物をグラフトさせたり、フッ素系樹脂の主鎖中あるいは末端に、官能基を有する化合物を共重合させること等により得ることができる。

【0019】

なお、主に燃料ポンプで発生した静電気を帯びた燃料が接触帯電し、スパークによって火災が発生するのを防止するため、上記内層 1 に導電性を持たせることも可能である。この場合、上記内層 1 用材料としては、上記官能基を有するフッ素系樹脂に、カーボンブラック、ナノカーボンチューブ、金属粉、金属酸化物粉等の導電剤を配合したものが用いられる。このように導電性を付与した場合の内層（導電性層）の表面固有抵抗は、 $10^8 \Omega \cdot \text{sq}$  以下の範囲が好ましく、特に好ましくは  $10^7 \Omega \cdot \text{sq}$  以下である。そして、上記導電剤の配合割合は、導電性層の表面固有抵抗が上記の範囲になるよう設定することが好ましい。

【0020】

上記内層 1 の外周面に形成される接着層 2 用材料としては、ポリアミド系樹脂と、ポリエステル系樹脂とのブレンド材料が用いられる。

【0021】

上記ポリアミド系樹脂としては、例えば、ポリアミド 6（PA 6）、ポリアミド 6 6（PA 6 6）、ポリアミド 9 9（PA 9 9）、ポリアミド 6 1 0（PA 6 1 0）、ポリアミド 6 1 2（PA 6 1 2）、ポリアミド 1 1（PA 1 1）、ポリアミド 9 1 2（PA 9 1 2）、ポリアミド 1 2（PA 1 2）、ポリアミド 6 とポリアミド 6 6 との共重合体（PA 6 / PA 6 6）、ポリアミド 6 とポリアミド 1 2 との共重合体（PA 6 / PA 1 2）等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。

【0022】

また、ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、PBT系熱可塑性エラストマー（PBT系TPPE）、PBN系熱可塑性エラストマー（PBN系TPPE）等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、PBT系TPPE、PBN系TPPEが好適に用いられる。

#### 【0023】

なお、上記ポリアミド系樹脂やポリエステル系樹脂は、エポキシ基、水酸基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸基、アクリレート基、アミノ基等で変性したものであっても差し支えない。

#### 【0024】

上記ポリアミド系樹脂と、ポリエステル系樹脂との混合比は、体積比で、ポリアミド系樹脂／ポリエステル系樹脂＝30／70～70／30の範囲内が好ましく、特に好ましくはポリアミド系樹脂／ポリエステル系樹脂＝35／65～65／35の範囲内である。すなわち、ポリアミド系樹脂の体積比が30未満であると、内層1用材料である、官能基を有するフッ素系樹脂との接着性が劣る傾向がみられ、逆にポリアミド系樹脂の体積比が70を超えると、ポリエステル系樹脂の体積比が減るため、燃料低透過層3用材料である、ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂との接着性に劣る傾向がみられるからである。

#### 【0025】

なお、上記接着層2用材料としては、ポリアミド系樹脂およびポリエステル系樹脂に加えて、相溶化剤を配合することも可能である。このように、相溶化剤を配合した場合は、内層1と接着層2との接着力、および接着層2と燃料低透過層3との接着力がいずれも向上する。そのため、内層1と燃料低透過性層3との層間接着性がより向上するとともに、耐衝撃性もより向上する。

#### 【0026】

上記相溶化剤としては、例えば、エチレンーグリシジルメタクリレート（EGMA）、変性EGMA、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル三元共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートーアクリル酸メチル三元共重合

体、エチレンーメチルアクリレート共重合体、エチレンーメチルアクリレートーアクリル酸三元共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体（E E A）、変性E E A、変性エチレンーエチルアクリレートー無水マレイン酸共重合体、エチレンーメタクリレート共重合体、アクリルゴム、エチレンー酢酸ビニル共重合体（E V A）、変性E V A、変性ポリプロピレン（P P）、変性ポリエチレン（P E）、エチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体、エポキシ化スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体（S B S）等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

#### 【0027】

上記変性E G M Aとしては、例えば、E G M Aに、ポリスチレン（P S）、ポリメチルメタクリレート（P M M A）、アクリロニトリルスチレン共重合体（A S）、P M M Aとブチルアクリレートとの共重合体等をグラフトしたもの等があげられる。

#### 【0028】

また、変性E E Aとしては、例えば、E E Aに、P S、P M M A、A S、P M M Aとブチルアクリレートとの共重合体等をグラフトしたものや、無水マレイン酸変性E E A、シラン変性E E A等があげられる。

#### 【0029】

また、変性エチレンーエチルアクリレートー無水マレイン酸共重合体としては、例えば、エチレンーエチルアクリレートー無水マレイン酸共重合体に、P S、P M M A、A S、P M M Aとブチルアクリレートとの共重合体等をグラフトしたもの等があげられる。

#### 【0030】

また、変性E V Aとしては、例えば、E V Aに、P S、P M M A、A S、P M M Aとブチルアクリレートとの共重合体等をグラフトしたもの等があげられる。

#### 【0031】

また、変性P Pとしては、例えば、P Pに、P SまたはA Sをグラフトしたものや、無水マレイン酸変性P P等があげられる。

#### 【0032】

また、変性PEとしては、例えば、超低密度ポリエチレン（LDPE）に、P S、PMMA、AS、PMMAとブチルアクリレートとの共重合体等をグラフトしたものや、無水マレイン酸変性PE等があげられる。

#### 【0033】

上記ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂との混合物と、相溶化剤との混合比は、体積比で、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂との混合物／相溶化剤＝99／1～80／20の範囲内が好ましく、特に好ましくは、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂との混合物／相溶化剤＝98／2～85／15の範囲内である。

#### 【0034】

上記接着層2の外周面に形成される燃料低透過層3としては、ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂が用いられる。上記ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂としては、特に限定はないが、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリエチレンナフタレート（PEN）が好適に用いられる。

#### 【0035】

上記ポリブチレンナフタレート（PBN）は、テトラメチレングリコールと、2，6-ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル化合物とを縮合して得られる樹脂である。また、上記ポリエチレンナフタレート（PEN）は、エチレングリコールと、2，6-ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル化合物とを縮合して得られる樹脂である。

#### 【0036】

なお、上記PBNやPENは、低透過性を満足する範囲で、エーテルセグメントもしくはエステルセグメントを共重合させ、柔軟性を持たせた熱可塑性エラストマーとして用いることも可能である。また、上記PBNやPENは、低透過性を満足する範囲で、ナフタレンジカルボン酸とともに、脂肪酸のジカルボン酸を反応させることもできる。あるいは、上記PBNやPENは、低透過性を満足する範囲で、オレフィン系等のエラストマーや微粒子状架橋エラストマーを混合することもできる。

#### 【0037】

上記 PBN や PEN としては、透過係数が 0.08 以下の材料が好ましく用いられる。なお、上記透過係数は、Fuel C に 10 体積%のエタノールを混合した燃料の 40℃における透過係数 ( $\text{mg/mm/cm}^2/\text{day/atm}$ ) を示す。上記透過係数は、JIS K 7126 の A 法に準じて測定した値である。

#### 【0038】

また、上記 PBN や PEN は、耐衝撃性、耐熱性、耐加水分解性と押出加工性とのバランスの観点から、粘度が  $90 \sim 260 \text{ cm}^3/\text{g}$  の範囲が好ましい。上記粘度は、ASTM D 2857 に準拠し、フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒を用い、35℃、 $0.005 \text{ g/cm}^3$  の溶液について測定した値である。

#### 【0039】

なお、本発明の自動車用燃料系ホースは、図 1 に示した構造に限定されるものではなく、ホースとしての柔軟性確保や石跳ねからの保護等を目的として、燃料低透過層 3 の外周面に外層を形成した構造であっても差し支えない。このように燃料低透過層 3 の外周面に外層を形成すると、低温衝撃性が向上するため好ましい。

#### 【0040】

上記外層の形成材料としては、特に限定するものではなく、例えば、ポリアミド 6 (PA6)、ポリアミド 66 (PA66)、ポリアミド 99 (PA99)、ポリアミド 610 (PA610)、ポリアミド 612 (PA612)、ポリアミド 11 (PA11)、ポリアミド 912 (PA912)、ポリアミド 12 (PA12)、ポリアミド 6 とポリアミド 66 との共重合体 (PA6/PA66)、ポリアミド 6 とポリアミド 12 との共重合体 (PA6/PA12) のようなポリアミド樹脂、ポリエステル系熱可塑性エラストマー (TPEE)、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー (TPO)、ポリアミド系熱可塑性エラストマー (TPAE)、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー (TPS) 等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。なお、上記外層は単層構造に限定されるものではなく、2 層以上の多層構造であっても差し支えない。

**【0041】**

本発明の自動車用燃料系ホースは、前記図1に示したような3層構造に限定されるものではなく、内層1の内周側に、官能基を有さないフッ素系樹脂を用いて最内層を形成することも可能である。この最内層は、非導電性層であっても、導電性層であっても差し支えない。また、内層1は、単層構造に限定されるものではなく、2層以上の多層構造であっても差し支えない。例えば、内層1を内側層と外側層との2層構造とし、内側層を導電性層、外側層を非導電性層とすることも可能である。

**【0042】**

また、上記燃料低透過層3と外層との間にも、接着層を形成しても差し支えない。この接着層用材料としては、内層1と燃料低透過層3との間に形成される接着層2と同様の材料、すなわち、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂とのブレンド材料を用いることが好ましいが、必ずしもこのブレンド材料に限定されるものではない。なお、燃料低透過層3の外周に設けられる外層も、単層構造に限定されるものではなく、2層以上の多層構造であっても差し支えない。

**【0043】**

前記図1に示した本発明の自動車用燃料系ホースは、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、先に述べたような、内層1用材料、接着層2用材料、および燃料低透過層3用材料をそれぞれ準備する。つぎに、内層1用押出機、接着層2用押出機、および燃料低透過層3用押出機を用いて、各材料を押し出して1つのダイに合流させ、この共押出した溶融チューブをサイジングダイスに通すことにより、内層1の外周面に接着層2が形成され、さらにその外周面に燃料低透過層3が積層形成されてなる自動車用燃料系ホースを作製することができる。

**【0044】**

なお、燃料低透過層3の外周面に外層を形成する場合は、外層用材料を準備し、内層1用押出機、接着層2用押出機、燃料低透過層3用押出機、および外層用押出機を用いて、各材料を押し出して1つのダイに合流させ、この共押出した溶融チューブをサイジングダイスに通すことにより、4層構造の自動車用燃料系ホ

ースを作製することができる。

#### 【0 0 4 5】

また、内層 1 が 2 層の場合は、内層（内側層）用押出機および内層（外側層）用押出機をそれぞれ準備し、各押出機より各材料を同時に押し出し、ダイで合流させることにより作製することができる。外層が 2 層の場合も、上記 2 層の内層の場合と同様に、成形することができる。なお、ホースを蛇腹状に形成する場合には、上記共押出した熔融チューブをコルゲート成形機に通すことにより、所定寸法の蛇腹状ホースを作製することが可能である。

#### 【0 0 4 6】

このようにして得られる本発明の自動車用燃料系ホースにおいて、ホース内径は 4 ～ 4 0 mm の範囲内が好ましく、特に好ましくは 6 ～ 3 6 mm の範囲内であり、ホース外径は 6 ～ 4 4 mm の範囲内が好ましく、特に好ましくは 8 ～ 4 0 mm の範囲内である。また、内層 1 の厚みは 0 . 0 2 ～ 1 . 0 mm の範囲内が好ましく、特に好ましくは 0 . 0 5 ～ 0 . 6 mm の範囲内である。接着層 2 の厚みは、0 . 0 2 ～ 1 . 0 mm の範囲内が好ましく、特に好ましくは 0 . 0 5 ～ 0 . 6 mm の範囲内である。また、燃料低透過層 3 の厚みは 0 . 0 2 ～ 0 . 8 mm の範囲内が好ましく、特に好ましくは 0 . 0 5 ～ 0 . 6 mm の範囲内である。なお、外層を形成する場合は、外層の厚みは、通常、0 . 2 ～ 1 . 5 mm の範囲内であり、好ましくは 0 . 3 ～ 1 . 0 mm の範囲内である。

#### 【0 0 4 7】

本発明の自動車用燃料系ホースは、ガソリン、アルコール混合ガソリン、ディーゼル燃料、CNG（圧縮天然ガス）、LPG（液化石油ガス）等の自動車用燃料の輸送用ホースとして好適に用いられるが、これに限定されるものではなく、メタノールや水素、ジメチルエーテル（DME）等の燃料電池自動車用の燃料輸送用ホースとしても使用可能である。

#### 【0 0 4 8】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

#### 【0 0 4 9】

まず、実施例および比較例に先立ち、下記に示す材料を準備した。



## 【 0 0 5 0 】

〔無水カルボン酸変性 E T F E〕

旭硝子社製、フルオン A H - 2 0 0 0 P

## 【 0 0 5 1 】

〔エポキシ変性 E T F E〕

E T F E 1 0 0 重量部（以下「部」と略す）に対して、グリシジルメタクリレート 2 部と、ジクミルパーオキサイド 2 部とを配合し、二軸押出機を用いて熔融混練して、エポキシ変性 E T F E を作製した。

## 【 0 0 5 2 】

〔導電無水カルボン酸変性 E T F E〕

無水カルボン酸変性 E T F E（旭硝子社製、フルオン A H - 2 0 0 0 P） 1 0 0 部に、アセチレンブラックを 1 8 部配合して、導電無水カルボン酸変性 E T F E を作製した。

## 【 0 0 5 3 】

〔導電 E T F E〕

旭硝子社製、フルオン C B - 4 0 1 5 L

## 【 0 0 5 4 】

〔E T F E〕

旭硝子社製、フルオン L M 7 3 0 A P

## 【 0 0 5 5 】

〔エポキシ変性 T H V〕

T H V 1 0 0 部に対して、グリシジルメタクリレート 4 部と、ジクミルパーオキサイド 2 部を配合し、二軸押出機を用いて熔融混練して作製した。

## 【 0 0 5 6 】

〔P B N〕

テトラメチレングリコールと、2，6-ナフタレンジカルボン酸との縮合物（帝人化成社製、T Q B - O T）

## 【 0 0 5 7 】

〔P E N〕

エチレングリコールと、2, 6-ナフタレンジカルボン酸との縮合物（帝人化成社製、TN 8 0 6 5）

【0 0 5 8】

〔P B T〕

ポリプラスチック社製、C E L A N E X 2 0 0 1

【0 0 5 9】

〔T P E E ①〕

P B T 系 T P E E （東レ・デュポン社製、ハイトレル 5 5 7 7 R 0 7）

【0 0 6 0】

〔T P E E ②〕

P B N 系 T P E E （東洋紡績社製、ペルプレン E N 5 0 3 0）

【0 0 6 1】

〔P A 1 2 ①〕

宇部興産社製、U B E S T A 3 0 3 0 B

【0 0 6 2】

〔P A 1 2 ②〕

アトフィナ・ジャパン社製、R i l s a n A E S N O P 2 0 T L

【0 0 6 3】

〔P A 6〕

宇部興産社製、U B E ナイロン 6 1 0 3 0 B

【0 0 6 4】

〔相溶化剤①〕

E G M A に、P M M A と ブチル アクリレート と の 共重合体 を グラフト し た 変性 E G M A （日本油脂社製、モディパー A 4 3 0 0）

【0 0 6 5】

〔相溶化剤②〕

E G M A （住友化学工業社製、ボンドファースト E）

【0 0 6 6】

〔ブレンド物①〕

PA12①と、TPEE②とを、PA12①/TPEE②=50/50の体積比で混練りした材料。

【0067】

〔ブレンド物②〕

PA12①と、TPEE②と、相溶化剤①とを、PA12①/TPEE②/相溶化剤①=45/45/10の体積比で混練りした材料。

【0068】

〔ブレンド物③〕

PA12①と、TPEE②と、相溶化剤①とを、PA12①/TPEE②/相溶化剤①=54/36/10の体積比で混練りした材料。

【0069】

〔ブレンド物④〕

PA12①と、TPEE②と、相溶化剤①とを、PA12①/TPEE②/相溶化剤①=36/54/10の体積比で混練りした材料。

【0070】

〔ブレンド物⑤〕

PA6と、TPEE②と、相溶化剤①とを、PA6/TPEE②/相溶化剤①=45/45/10の体積比で混練りした材料。

【0071】

〔ブレンド物⑥〕

PA12①と、TPEE①と、相溶化剤①とを、PA12①/TPEE①/相溶化剤①=45/45/10の体積比で混練りした材料。

【0072】

〔ブレンド物⑦〕

PA12①と、TPEE②と、相溶化剤②とを、PA12①/TPEE②/相溶化剤②=45/45/10の体積比で混練りした材料。

【0073】

【実施例1】

内層用押出機と、接着層用押出機と、燃料低透過層用押出機と、外層用押出機

とをそれぞれ準備し、各押出機から各材料を押し出して1つのダイに合流させ、これをサイジングダイスに通すことにより、内層、接着層A、燃料低透過層、外層が順次積層形成されてなる燃料ホース（内径6 mm、外径8 mm）を作製した。

#### 【0 0 7 4】

#### 【実施例2～5，7～11，13、比較例1～3】

内層用材料、接着層用材料、燃料低透過層用材料、外層用材料を、後記の表1～表3に示す組み合わせに変更する以外は、実施例1と同様にして、燃料ホースを作製した。

#### 【0 0 7 5】

#### 【実施例6】

燃料低透過層と外層との間に、接着層Bを形成する以外は、実施例1と同様にして、燃料ホースを作製した。

#### 【0 0 7 6】

#### 【実施例12】

内層の内周側に最内層を形成する以外は、実施例1と同様にして、燃料ホースを作成した。

#### 【0 0 7 7】

このようにして得られた実施例品および比較例品の燃料ホースを用いて、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表1～表3に併せて示した。

#### 【0 0 7 8】

#### 〔ガソリン透過量〕

長さ10 mの燃料ホース（内径6 mm）の両端部を、円錐状の治具を用いて、燃料ホース端部内径が10 mmになるように拡径した後、端部の外周をR処理した外径8 mmの金属製パイプ（ただし、外径10 mmに拡径されたバルジ加工部を2箇所有する）を2本準備し、上記燃料ホースの端部に1本ずつ圧入した。そして、一方の金属製パイプにはネジ式の目くら栓を装着し、他方の金属製パイプには金属製バルブを装着した。ついで、上記金属製バルブを装着した金属製パイ

プ側から、燃料ホース内にエタノール 1 0 体積%含有したレギュラーガソリンを封入し、4 0℃で3 0 0 0時間処理（なお、1週間毎に、エタノール 1 0 体積%含有したレギュラーガソリンを交換）した。そして、CARB SHED法 DBLパターンで、3日間ガソリン透過量を測定し、ガソリン透過量が最大であった日の、燃料ホース 1 m当たりのガソリン透過量を算出した。なお、上記測定方法では、0. 1 m g / m / 日が測定限界であるため、0. 1 m g / m / 日未満であったものは「< 0. 1」と表記した。

#### 【0 0 7 9】

##### 〔耐加水分解性〕

各燃料ホースを8 0℃の純水中に1 0 0 0時間浸漬した後、燃料ホースを1 8 0度折り曲げた。評価は、燃料低透過層にクラックが入っていないものを○、クラックが入ったものを×とした。

#### 【0 0 8 0】

##### 〔接着力〕

各燃料ホースを長手方向に4分割し、そのうちの1つを用いて、接着層Aとその内側層との界面を剥離して接着力（N / c m）を測定した。また、接着層Aとその外側層との接着力（N / c m）も、上記と同様にして測定した。

#### 【0 0 8 1】

##### 〔耐衝撃性〕

各燃料ホースを- 4 0℃で4時間放置した後、J A S O M 3 1 7に準じて、すぐに落錘（先端がR 1 6 m mに処理された直径3 2 m mの丸棒、重さ4 5 0 g）を3 0 5 m mの高さから燃料ホース上に落下させる落錘試験を行った。その後、ホースを長手方向に半割して、燃料ホース内外面の異常の有無を確認した。評価は、燃料ホース内外面にクラックが入っていないものを○、クラックが入ったものを×とした。

#### 【0 0 8 2】

【表 1】

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
内 層		無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE
接着層 A		ブレンド物①	ブレンド物②	ブレンド物③	ブレンド物④	ブレンド物②	ブレンド物②
燃料低透過層		PBN	PBN	PBN	PBN	PEN	PBN
接着層 B		—	—	—	—	—	ブレンド物②
外 層		TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①	PA12②
厚み ( $\mu\text{m}$ )	内 層	100	100	100	100	100	100
	接着層 A	200	200	200	200	200	200
	燃料低透過層	100	100	100	100	100	100
	接着層 B	—	—	—	—	—	100
	外 層	600	600	600	600	600	500
ガソリン透過量 (mg/m/日)		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
耐加水分解性		○	○	○	○	○	○
接着力 (N/cm)	対内側層	20	38	43	27	36	38
	対外側層	母材破壊	母材破壊	30	母材破壊	母材破壊	母材破壊
耐衝撃性		○	○	○	○	○	○

【0083】

【表 2】

		実 施 例					
		7	8	9	1 0	1 1	1 2
最内層		—	—	—	—	—	導 電 ETFE
内 層		エポキシ変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	導電無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE
接着層 A		ブレンド物②	ブレンド物⑤	ブレンド物⑥	ブレンド物⑦	ブレンド物②	ブレンド物②
燃料低透過層		PBN	PBN	PBN	PBN	PBN	PBN
外 層		TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①
厚み ( $\mu\text{m}$ )	最内層	—	—	—	—	—	50
	内 層	100	100	100	100	100	100
	接着層 A	200	200	200	200	200	150
	燃料低透過層	100	100	100	100	100	100
	外 層	600	600	600	600	600	600
ガソリン透過量 (mg/m/日)		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
耐加水分解性		○	○	○	○	○	○
接着力 (N/cm)	対内側層	35	37	40	34	35	38
	対外側層	母材破壊	母材破壊	母材破壊	母材破壊	母材破壊	母材破壊
耐衝撃性		○	○	○	○	○	○

【0084】

【表 3】

		実施例	比較例		
		1 3	1	2	3
内 層		エポキシ変性 THV	ETFE	ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE
接着層 A		ブレンド物②	ブレンド物②	ブレンド物⑦	ブレンド物②
燃料低透過層		PBN	PBN	PBN	PBT
外 層		TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①
厚み ( $\mu\text{m}$ )	内 層	100	100	100	100
	接着層 A	200	200	200	200
	燃料低透過層	100	100	100	100
	外 層	600	600	600	600
ガソリン透過量 ( $\text{mg}/\text{m}/\text{日}$ )		<0.1	<0.1	<0.1	4
耐加水分解性		○	○	○	×
接着力 ( $\text{N}/\text{cm}$ )	対内側層	31	0	0	38
	対外側層	母材破壊	母材破壊	母材破壊	母材破壊
耐衝撃性		○	×	×	○

## 【0085】

上記結果から、実施例品は、いずれも燃料低透過性、耐加水分解性、接着性および耐衝撃性に優れていることがわかる。

## 【0086】

これに対して、比較例 1, 2 品は、官能基を有しない ETFE により内層が形成されているため、接着層 A と接着しておらず、耐衝撃性が劣ることがわかる。比較例 3 品は、PBT により燃料低透過層が形成されているため、燃料低透過性が劣るとともに、耐加水分解性にも劣ることがわかる。



**【0087】****【発明の効果】**

以上のように、本発明の自動車用燃料系ホースは、内層が、官能基を有するフッ素系樹脂で構成され、接着層が、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂とのブレンド材料で構成され、燃料低透過層が、ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂で構成されている。そのため、内層を構成するフッ素系樹脂の官能基により、接着層を構成するポリアミド系樹脂との接着力が向上し、内層と接着層との層間接着性が向上する。また、接着層および燃料低透過層は、いずれもポリエステル系材料で構成されているため、両者の層間接着力も高い。その結果、内層と燃料低透過層との層間接着性が高くなり、耐衝撃性が向上する。また、内層がフッ素系樹脂で構成されているため、耐サワーガソリン性にも優れるうえ、燃料低透過層がナフタレン環を有するポリエステル系樹脂で構成されているため、燃料低透過性、耐加水分解性にも優れている。また、内層と燃料低透過層との間に接着層を設けているため、接着層の厚みを厚くして耐衝撃性を確保することにより、フッ素系樹脂で構成される内層を薄肉化することが可能となり、低コスト化を図ることができる。

**【0088】**

また、ポリアミド系樹脂およびポリエステル系樹脂に加えて、さらに相溶化剤を配合したブレンド材料を用いて接着層を構成すると、内層と接着層との接着力、および接着層と燃料低透過層との接着力がいずれも向上する。そのため、内層と燃料低透過性層との層間接着性がより向上するとともに、耐衝撃性もより向上する。

**【0089】**

また、燃料低透過層を構成するナフタレン環を有するポリエステル系樹脂が、ポリブチレンナフタレートまたはポリエチレンナフタレートであると、アルコール混合ガソリンに対する燃料低透過性にも優れ、燃料低透過性がより向上する。

**【0090】**

また、上記官能基を有するフッ素系樹脂の官能基が、エポキシ基、水酸基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸基、アクリレート基、およびアミノ基からなる

群から選ばれた少なくとも一つであると、内層と接着層との接着力がより向上し、耐衝撃性もより向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

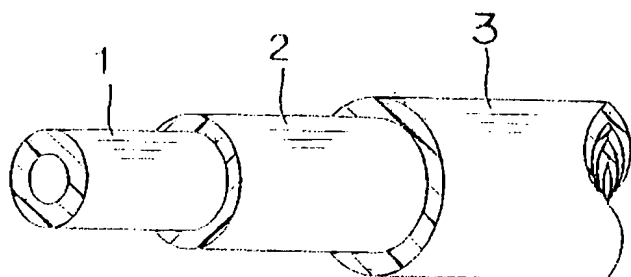
本発明の自動車用燃料系ホースの一例を示す構成図である。

【符号の説明】

- 1 内層
- 2 接着層
- 3 燃料低透過層

【書類名】 図面

【図 1】



- 1 : 内層
- 2 : 接着層
- 3 : 燃料低透過層

BEST AVAILABLE COPY

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 燃料低透過性、耐衝撃性、耐加水分解性、層間接着性に優れた自動車用燃料系ホースを提供する。

**【解決手段】** 燃料を流通させる環状の内層 1 と、その外周の燃料低透過層 3 と、上記内層 1 と燃料低透過層 3 とを接着させる接着層 2 とを備え、上記内層 1 が、官能基を有するフッ素系樹脂を用いて構成され、上記接着層 2 が、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂とのブレンド材料を用いて構成され、上記燃料低透過層 3 が、ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂を用いて構成されている自動車用燃料系ホースである。

**【選択図】** 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 0 8 7 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 1 9 6 0 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 1 月 1 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

愛知県小牧市東三丁目 1 番地

氏 名

東海ゴム工業株式会社